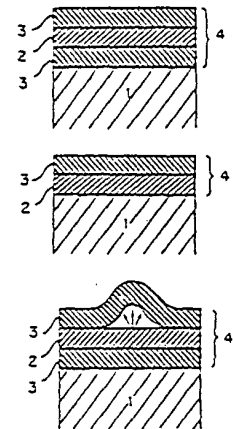


**(54) OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEDIUM**

(11) 51-31288 (A) (43) 13.2.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-152043 (22) 24.7.1984  
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) MAMORU MIZUHASHI(3)  
 (51) Int. Cl. B41M5 26,G11B7 24,G11C13.04

**PURPOSE:** To obtain an optical information-recording medium having excellent writing characteristics and durability, by a construction wherein an information-recording material layer consisting of a composite layer of a metal and an oxide, and a metal, semi-metal or semi-conductor layer consisting of a carbon layer, a silicon layer or a boron layer and having a high melting point is provided on at least one side of the information-recording material layer.

**CONSTITUTION:** An optical information-recording layer 4 comprising predetermined numbers of information-recording material layers 2 and high melting point semi-metal layers 3 is provided on a base 1. A composite layer of a metal and an oxide is used as the information-recording material layer 2. The semi-metal layer 3 selected from a C (carbon) layer, an Si (silicon) layer and a B (boron) layer is provided on at least one side of the layer 2. When the thickness of the layer 3 is selected from an appropriate range, a reflection-preventing effect is obtained, whereby the reflectivity at a laser wavelength of the optical information-recording layer 4 can be lowered, and the writing sensitivity can be thereby markedly enhanced.



DOC

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-31288

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月13日

B 41 M 5/28  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

7447-2H  
A-8421-5D  
7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光情報記録担体

⑯ 特 願 昭59-152043

⑰ 出 願 昭59(1984)7月24日

⑱ 発 明 者 水 橋 衛 横浜市旭区白根町1219-47  
⑱ 発 明 者 鈴 木 巧 一 横浜市金沢区金沢町49-31  
⑱ 発 明 者 多 田 昌 史 藤沢市片瀬山4-18-12  
⑱ 発 明 者 高 木 悟 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 元橋 賢治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光情報記録担体

2. 特許請求の範囲

- (1) レーザー光を照射して蒸発、気化、溶融あるいは反応により情報の記録が行なえる情報記録材料層が基体上に形成されてなる光情報記録担体において、上記情報記録材料層が、金属と酸化物との複合層からなり、該情報記録材料層の少なくとも一方の側にC層、Si層、又はB層よりなる高融点半金属層が形成されていることを特徴とする光情報記録担体。
- (2) 情報記録材料層の酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、又はこれらの少なくとも1種以上を含むものからなるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。
- (3) 情報記録材料層の金属がCr、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Fe、Co、Ni、Cu、

Ag、Au、Zn、Al、In、Sn、Pb、Sb 及び Bi からなる金属の中から選ばれた1つの金属、又は上記金属の少なくとも1つを成分とする合金からなるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。

- (4) 情報記録材料層の金属と酸化物の複合層は、酸化物中に金属が分散されている形態であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。
- (5) 情報記録材料層の金属と酸化物の複合層は、金属層と酸化物層とが複数層積層された形態であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。
- (6) 情報記録材料層の厚さが20nm～400nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。
- (7) 高融点半金属層の厚さが10nm～200nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録担体。
- (8) 情報記録材料層と高融点半金属層との合計

の厚さが30nm～800nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録媒体。

- (9) 基体上に情報記録材料層、高融点半金属層が順次積層されてなる2層構成の単位光情報記録層が少なくとも1単位以上形成されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録媒体。
- (10) 基体上にCrと $\text{SnO}_2$ の混合層、C層が順次積層されてなる2層構成の光情報記録層が少なくとも1単位以上形成されてなることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の光情報記録媒体。
- (11) 基体上に第1の高融点半金属層、情報記録材料層、第2の高融点半金属層が順次積層されてなる3層構成の光情報記録層が形成されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光情報記録媒体。
- (10) 基体上に第1のC層、Crと $\text{SnO}_2$ の混合層、第2のC層が順次積層されてなる3層構成の

方式の光情報記録媒体としては、レーザー光の照射時において、かかる薄膜が容易に、かつ効果的に加熱されて蒸発、気化、溶融などにより除去される様に、薄膜材料の光の吸収係数が大きく、融点が低く、又、熱伝導性が適当で、書き込みに要するエネルギーが小さいこと、読み出しS/N比向上のため、粒界がないか、あるいは粒径が書き込みビット径に比べて十分小さいこと、島状とならず均一な膜が得られること、長期間の安定性が高いことなどが要求される。かかる各種要求を満たす光情報記録層として、低融点で高い光吸収率を有し、熱伝導率が適当なTe薄膜ないしTeを主成分とする薄膜が知られているが、このTe系の薄膜はその強い毒性が問題である。これに置き換わる低毒性、低融点の光情報記録層の材料として、BiやIn、Snなどもあるが、極く連続した均一な膜が得られにくいと、熱伝導率がTeに比べて大きいとかの理由のために良好なビット形状が得られず、又、S/N比が低いなどという欠点、酸化され易

く、高温高湿下での安定性が低く耐久性に劣るという欠点、機械的な強度が劣るという欠点などがある。これらの欠点を改良する方法として、Te、Bi、In、Snなど低融点金属膜をその両側から $\text{SiO}_2$ 膜などの酸化物質で挟んでサンドイッチ構造にしたり、Te、Bi、In、Snなどをサーメット化した膜にしたりすることが提案されている。しかしながら、いずれの改善方法もビット形状、耐久性の点で不充分である。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、レーザー光を照射して蒸発、気化、溶融あるいは反応等により情報の記録が行なえる光情報記録媒体に関するものである。

光情報記録媒体は、高速回転する該媒体にレーザー光を照射して、その記録媒体に情報ビットを記録し、この記録された情報はレーザー光の照射によって読み取られるものであり、現時記録再生、高速ランダム・アクセスが可能である。光情報記録媒体への情報ビットの形成方法としては、レーザー光線などの光密度熱エネルギーをスポットに集束させて光情報記録媒体に照射し、かかる薄膜の一部を蒸発、気化、溶融あるいは拡散により除去あるいは変形させてビット（小孔）を形成するヒート・モード記録方式と、物質の光学的特性、例えば屈折率や反射率を変化させる方式とがある。前者の

く、高温高湿下での安定性が低く耐久性に劣るという欠点、機械的な強度が劣るという欠点などがある。これらの欠点を改良する方法として、Te、Bi、In、Snなど低融点金属膜をその両側から $\text{SiO}_2$ 膜などの酸化物質で挟んでサンドイッチ構造にしたり、Te、Bi、In、Snなどをサーメット化した膜にしたりすることが提案されている。しかしながら、いずれの改善方法もビット形状、耐久性の点で不充分である。

本発明は、かかる点を改良し、更に一層優れた書き込み特性と耐久性を有する光情報記録媒体を提供することを目的として研究の結果発明されたものであり、その要旨はレーザー光を照射して蒸発、気化あるいは化学反応により情報の記録が行なえる情報記録層が基体上に形成されてなる光情報記録媒体において、上記情報記録材料層が金属と酸化物の複合層からなり、該情報記録材料層の少なくとも一方の面に炭素層、シリコン層、又はボロン層よりなる高融点金属または半金属又は半導体層（これらを本発

明において高融点半金属層という)が形成されている事の特徴とする光情報記憶媒体に関するものである。

以下、本発明を図面を参照しながら更に詳細に説明する。

本発明における光情報記憶媒体5の基体1としては、透過光鏡み取りの場合には透明ガラス板、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレンなどのポリマー、又はこれらの種々変成したポリマー、コポリマー、ブレンド物などのシートあるいはフィルムなどが使用され、又、反射光鏡み取りの場合には、反射コートをした上記各種基板の他、アルミ板、アルミ合金板などが使用される。

かかる基体1上には情報記憶材料層2と高融点半金属層3とを所定層有する光情報記憶構成層4が形成されている。この情報記憶材料層2としては金属と酸化物の複合層が使用される。

若干の変化が起きている可能性はあるが、少なくとも現在の書き込みパワーレベル( $\sim 10\text{mW}$ )では漸次的変化である。

よって複合層を形成する金属としても、単に吸収を助けるだけでなく、反応にある程度参与し、又金属自体が溶融酸化を起こしにくいような比較的高融点のものが望ましい。その意味で、上記金属の中ではCr, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Fe, Co, Ni, Cu, Alが良好で、中でも耐久性の面でCrが優れている。又、高融点半金属層としてC, Si, Bを選択した理由は、高融点なので、情報記憶材料層2との相互作用が酸化物などに比べて小さく、変形を起こし易いと考えられたからである。その他に本発明における光情報記憶構成層には以下の特徴がある。

(a) 高融点半金属層の厚さを適当な範囲に選べば、その反射防止効果により、レーザー波長での光情報記憶構成層の反射率を低減させることができ、それによって書き込み感度を大巾に向上させることができる。

この複合層の酸化物としては、いくつかの異なる酸化した層が存在し得る $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、又はこれらの少なくとも2種以上を組合せたもの、又はこれらの金属酸化物を1種以上含むものが使用できる。又、上記複合層の金属としては、層にレーザー光の吸収能を持たせるという点で、Cr, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Nb, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Al, In, Sn, Pb, Sb及びBiからなる金属の中から選ばれた1つの金属、又は上記金属の少なくとも1つ以上を含む合金が使用できる。本発明においては情報記憶材料層2の少なくとも一方の面にC(炭素)層、Si(シリコン)層、又、B(ボロン)層より選ばれる高融点半金属層3が形成される。本発明における光情報記憶構成層4のビット形成機構としては、第3図に示したレーザー光の照射によって酸化物層が他の酸化状態に変化し、その際発生されるガスによって高融点半金属層が塑性変形を起すという現象が主である。当然ながら記録層に

(b) レーザー照射によってガスを発生させる物質として、他に有機物が考えられるが、本発明のように酸化物を使用した方が長期的な耐久性で優れている。又、本発明のようにすべて無機物で構成した方が生産過程も簡便化できコスト上有利である。

(c) Cr, Ti, Zr, などの金属単体では、Teに比べて熱伝導率が大きく、書き込み感度も非常に低いが、酸化物と組み合わせることにより、熱伝導率や熱容量の調整を行なうことができる。

本発明における情報記憶材料層2の厚みは、レーザー書き込みにおける感度、記録部の大きさ、耐久性などから決定されるが、例えば $20\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 、好ましくは $40\text{nm} \sim 250\text{nm}$ の範囲が適当である。又、C, Si, B等の高融点半金属層3の厚みは、やはり感度、耐久性などから決定されるが、用いられるレーザーの波長によっても異なり、その波長での反射率がなるべく小さくなるような厚みが選ばれる。その範囲は $10\text{nm} \sim$

200nm、好ましくは20nm~800nmの範囲が適当である。従って、情報記録材料層2と高融点半金属層3とが組み合わされた光情報記録構成層4の厚みは30nm~800nm、好ましくは80nm~350nmの範囲が適当である。

本発明における情報記録材料層2は、第4図に示したように酸化物中に金属を分散させた形態の複合層にしても良いし、又、第5図に示したように酸化物層と金属層の厚みをそれぞれ0.5nm~50nmにして、多層膜化してなる形態の複合層にしてもよい。なお、後者の場合、書き込み特性には、ほとんど影響を及ぼさない。又、後者の方がそれぞれの高融点を独自にコントロールでき、生産上有利である。

本発明においては、第1図に示したように情報記録材料層3の上に単に高融点半金属層3を後層した2層構成の光情報記録構成層4にしてもよいし、又、第2図に示すように情報記録材料層2を高融点半金属層3によりサンドイッチ構造状に挟んだ3層構成の光情報記録構成層4

であってもよい。さらに、本発明において光情報記録構成層4を3層にした場合、情報記録材料層2をその両側から挟む高融点半金属層3としては、膜形成面から、同種材料とすることが好ましいが、情報記録材料層2の両側の高融点半金属層3を上記した当該材料の範囲内で異なる材料とすることもできる。又、本発明においては、光情報記録構成層4の上層若しくは下層に、又は基体の光情報記録構成層4の形成された面と反対面に、反射層、絶縁層、保護層、アンダーコート層、アルカリバリアー層、その他各種機能層を1層、ないし数層、あるいは組み合わせて形成することもできる。例えば、光情報記録媒体の書き込み前後の反射率変化を増加させるために、

高融点半金属層/記録材料層/高融点半金属層/熱絶縁層/反射層/基体(例えば、C層/Crと $\text{SnO}_2$ の複合層/C層/熱絶縁層/Al層/基体)

の様な5層の層構成を有する光情報記録媒体と

して、光情報記録構成層から書き込み、読み出しをすることも可能である。又、基体側からの書き込み、読み出しを行なうために、

反射層/熱絶縁層/高融点半金属層/記録材料層/高融点半金属層/基体(例えば、Al層/熱絶縁層/C層/Crと $\text{SnO}_2$ の複合層/C層/基体)

の様な5層の構成を有する光情報記録媒体とすることもできる。

本発明において、情報記録層及び高融点半金属層を基体上に形成する方法としては、特に限定されるものではなく、各種真空蒸着法、各種スパッタリング法、各種イオンプレーティング法など種々の被膜形成方法が利用できる。

以下、本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

表面平滑性に優れている円形フロートガラス基体(直径:85mm、板厚:2mm)を用意し、酸化セリウムで表面を研磨した後、市販の中性洗剤でガーゼ洗浄し、水道水、蒸留水、エタノール

の順で濯ぎを充分に行ない、窒素乾燥させた。この基体10を第6図に示したスパッター装置11内の回転する基体支持部材12に取り付けた。スパッター・ターゲットとしては、ステンレス製の皿に入れたカーボンのターゲット13、18、ステンレス製の皿に入れたクロムのターゲット15と、ステンレス製の皿に入れた酸化スズのターゲット18を用いた。各層の形成にあたっては、まず基体支持部12をシャッター14の上にセットし、真空槽15内を $10^{-7}$ Torr台まで排気し、その後、高純度アルゴンガスを導入し、 $3 \times 10^{-3}$ Torrの圧力にコントロールした。Cを十分にプレススパッターした後、基体10を回転させながらシャッター14を開き、コーティングを開始した。ターゲット13に印加する電力はC層の厚みが200Å程度になるように調整した。次に基体支持部12をシャッター17の上に移動、Crと $\text{SnO}_2$ を十分にプレスした後、基体10を回転させながらシャッター17を開き、Crと $\text{SnO}_2$ を交互に何層にも後層させた。ターゲット15、18に印加する電

力はCr層の1層の厚みが10Å程度、 $\text{SnO}_2$ 層の1層の厚みが20Å程度になるように調整した。最後に基体支持部12をシャッター19の上に移動し、最初と同様にCを充分プレスバッターした後、基体10を回転せながらシャッター19を開き、コーティングを行なった。ターゲット18に印加する電力はC層の厚みがやはり200Å程度になるように調整した。この様にして得られた3層構成膜(C/Crと $\text{SnO}_2$ 複合膜/C)の全体の厚みは2000Å、He-Neの波長付近における反射率は23%、吸収率は89%であった。この光情報記録担体にHe-Neレーザーで書き込み評価を行なったところ、形状が良好の記録パターンが得られた(書き込みパワー8mW)。又、このサンプルを80℃95%RHの高湿多湿雰囲気中に1週間放置しても、全く変化は認められず、分光特性もほとんど変化しなかった。

#### 実施例2

実施例1と同様に基体10を洗浄・乾燥し、実施例1と同様にC/Crと $\text{SnO}_2$ の複合膜/Cの3層構

した後、基体10を回転せながらシャッター17を開き、Crと $\text{SnO}_2$ を交互に何層にも積層させた。ターゲット15、18に印加する電力はCr層の1層の厚みが10Å程度、 $\text{SnO}_2$ 層の1層の厚みが20Å程度になるように調整した。次に基体支持部12をシャッター19の上に移動し、Cを充分にプレスバッターした後、基体10を回転せながらシャッター19を開き、コーティングを行なった。ターゲット18に印加する電力はC層の厚みが200Å程度になるように調整した。この様にして得られた2層構成膜の全体の厚みは1835Å、He-Neの波長付近における反射率は22%、吸収率は74%であった。この光情報記録担体に実施例1と同様に書き込み評価を行なった所、良好の記録パターンが得られ、80℃95%RHの高湿多湿雰囲気中に1週間放置しても、全く変化は認められなかった。

#### 実施例4

CrのターゲットのかわりにZrのターゲットを用い、実施例1と全同じ手順に従って3層構成膜

成膜を作成した。但し、両側のC層をつける際に印加する電力は実施例1の場合と全く同じにし、コーティング時間を半分にしてC層の厚みが100Å程度になるようにした。この様にして得られた3層構成膜の全体の厚みは1825Å、He-Neの波長付近における反射率は28%、吸収率は80%であった。この光情報記録担体にHe-Neレーザーで書き込み評価を行なったところ、形状が良好の記録パターンが得られた(書き込みパワー8mW)。又、このサンプルを80℃95%RHの高湿多湿雰囲気中に1週間放置しても、全く変化は認められず、分光特性もほとんど変化しなかった。

#### 実施例3

実施例1と同様に基体10を洗浄・乾燥し、基体支持部12に取り付け、この基体支持部12をシャッター17の上にセットし、真空槽15内を $10^{-7}$ Torr台まで排気し、その後高純度アルゴンガスを導入し、 $3 \times 10^{-3}$ Torrの圧力にコントロールした。Crと $\text{SnO}_2$ を充分にプレスバッター

(C/Zrと $\text{SnO}_2$ の複合層/C)を作成した。膜の全体の厚みは、2575ÅでHe-Neの波長付近における反射率は18%、吸収率は81%であった。この光情報記録担体に実施例1、2、3と同様に書き込み評価を行なった所、良好の記録パターンが得られ、耐久性もほとんど問題なかった。

実施例1～4で得られた試料のテストの結果を表1に示す。

表 1

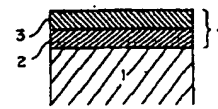
		吸収率 (He-Neレーザー波長付近)	記録パターン 形状(書き込みパワー8mW)	耐久性 (80℃95%RH 1週間)
1	実施例1により得られるサンプル	69%	良好	変化なし
2	実施例2により得られるサンプル	80%	良好	変化なし
3	実施例3により得られるサンプル	74%	良好	変化なし
4	実施例4により得られるサンプル	81%	良好	変化なし
5	比較例(Ta単層) (厚さ:70nm)	45%	良好	変化あり

以上の様に、本発明の光情報記録媒体は、レーザー光の照射時の光情報記録層の光吸収率が高く、書き込みに要するエネルギーが小さく、又書き込みが易であり、記録パターン形状も良好で、耐久性も優れており、腐性もないという優れた利点を持っている。

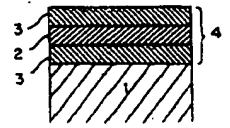
#### 4. 図面の簡単な説明

第1～3図は、本発明に係る光情報記録媒体の一部横断面図を示したものであり、第4、5図は本発明に係る光情報記録媒体の情報記録材料層の一部横断面図を示したものであり、第6図は本発明に係る光情報記録媒体を製造するための装置の概略図である。

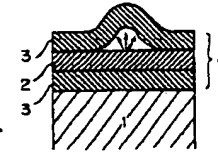
- 1：基体、2：情報記録材料層、  
3：高融点半金属層、4：光情報記録層、  
5：光情報記録媒体



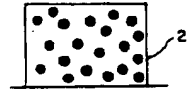
第1図



第2図



第3図



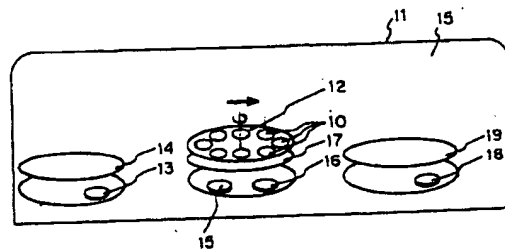
第4図



第5図

代理人

元橋賢治外1条



第6図